

有机化学

下册

(一分册)

化学系有机化学专业

中山大学

一九七六年九月·广州

目 录

续第十六章 芳香性杂环化合物

一、杂环化合物的命名	续16·1
二、吡咯、呋喃、噻吩和吡啶	续16·4
1、吡咯	续16·4
2、呋喃	续16·4
3、噻吩	续16·5
4、吡啶	续16·5
三、芳香性杂环化合物的结构和反应性能的关系	续16·6
四、芳香性杂环化合物的合成方法	续16·17
五、杂环化合物在有机合成中的应用	续16·22

第十七章 萜类化合物

一、概述	17·1
二、单萜	17·2
1、芳樟醇	17·5
2、香叶醇	17·6
3、柠檬醛	17·7
4、香草醛	17·9
5、薄荷醇	17·11
6、 α -蒎烯及其综合利用	17·16
三、倍半萜	17·26

四、多萜·····	17·29
1、维生素A·····	17·29
2、松香·····	17·31
3、红萝卜素·····	17·31

第十八章 甾族化合物

一、甾族化合物的立体构型·····	18·1
二、甾族化合物的命名·····	18·3
三、甾醇，胆酸和甾族皂素·····	18·7
(一)、甾醇·····	18·7
(二)、胆酸·····	18·8
(三)、甾族皂素·····	18·9
四、甾族激素·····	18·11
(一)、性激素·····	18·11
(二)、肾上腺皮质激素·····	18·15
五、甾族激素的合成·····	18·22
(一)、概况·····	18·22
(二)、甾族化合物结构的改造·····	18·23
1、皂素的裂解·····	18·23
2、A环上的改造·····	18·25
3、B，C环上的改造·····	18·26
4、D环上的改造·····	18·28
5、酮基的保护和还原·····	18·32
6、合成甾体药物过程中，反应顺序的讨论·····	18·34
(三)、甾族激素药物合成实例·····	18·35

1、醋酸可的松	18·35
2、醋酸氢化可的松	18·38
3、地塞美松醋酸酯	18·40
4、甲基睾丸素	18·43
5、安乐灵	18·45
6、快诺酮	18·48

第十九章 元素有机化合物(I)及农药简介

I 元素有机化学的简介	19·1
一、什么叫元素有机化合物	19·1
二、个别元素有机化合物	19·2
(一) 有机硅化合物	19·2
(二) 有机磷化合物	19·15
(三) 有机铝化合物	19·29
三、元素有机化合物化学性质的一些倾向	19·36
(一) 烃基化合物的热稳定性	19·36
(二) 烃基化合物的自燃性	19·39
(三) 烃基化物与水的作用	19·40
II、农药简介	19·41
一、概述	19·43
1、什么叫化学农药	19·43
2、农药的性能	19·43
3、害虫的抗药性问题	19·46
4、关于农药混合使用问题	19·47
二、常用农药的简单介绍	19·50

(一) 杀虫剂和杀蛹剂·····	19·50
1、有机氯杀虫剂·····	19·50
2、有机磷杀虫剂·····	19·54
3、氨基甲酸酯类杀虫剂·····	19·62
4、有机氯及其他杀螨剂·····	19·65
5、植物性杀虫剂·····	19·66
(二) 杀菌剂·····	19·67
(三) 除莠剂和植物生长调节剂·····	19·72
(四) 杀鼠剂·····	19·80
(五) 不育剂和引诱剂·····	19·30
三、有机磷农药的分类及命名法·····	19·33
四、有机磷农药和氨基甲酸酯类农药的合成方法·····	19·37
1、有机磷农药的几种通用合成方法·····	19·30
2、氨基甲酸酯类农药几种通用合成方法·····	19·30
五、有机磷杀虫剂、氨基甲酸酯类杀虫剂的分子 结构与杀虫效力及毒性的关系·····	19·12
1、有机磷杀虫剂的分子结构与杀虫效力及毒 性的关系·····	19·32
2、氨基甲酸酯的分子结构与杀虫效力及毒性 的关系·····	19·37

第二十章 氧化反应

一、有机化学中氧化还原反应的含义·····	20·1
二、使用化学试剂的氧化反应·····	20·5
(一) 锰化合物的氧化作用·····	20·5

(二)	铬化合物的氧化作用·····	20·10
(三)	硝酸的氧化作用·····	20·13
(四)	有机过酸的氧化·····	20·15
(五)	臭氧的氧化作用·····	20·22
三、	用空气或氧气进行的氧化反应·····	20·29
(一)	液相空气氧化·····	20·29
(二)	气相空气氧化·····	20·55
(三)	气相空气氧化的应用例·····	20·65

续第十六章 芳香性杂环化合物

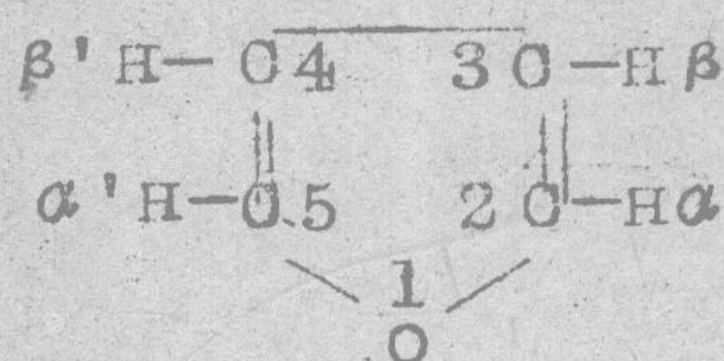
构成环系的原子除碳以外, 还有其它元素时, 这种环系称为杂环, 含这种环系的化合物称为杂环化合物。杂环上除碳以外的元素称为杂原子, 最常见的杂原子为氮、氧和硫。杂环化合物的种类很多, 涉及杂环化合物的报导估计已超有机文献的三分之一。许多动植物体内具有重要生理作用的化合物含有杂环体系, 也有不少重要的化工原料含有杂环体系, 广泛应用在合成药物、染料及一些高分子材料的生产中。

杂环化合物的成环规律和碳环化合物相似, 最常见、最稳定的杂环也是五(节)环和六(节)环, 有的杂环只含一个杂原子, 有的含有多个或多种杂原子。有许多杂环化合物含氢较少, 环系结构比较稳定, 性质和苯、萘等芳香族化合物或多或少有相似之处, 即具有一定程度的芳香性, 因此称它们为芳香性杂环化合物。芳香性杂环化合物的环系具有和苯及其它芳香族相类似的由六个P电子组成的环状闭合共轭体系; 当这个共轭体系因加氢或其它加成反应而转变为饱和或不饱和的结构时, 其性质又和脂环化合物有些相似。前面章节中遇到一些含杂环系的化合物, 多属后一类情况, 如环氧乙烷、内酯环酰胺和糖类化合物等, 一般地说, 它们比较容易开环, 和相应的开链化合物关系密切, 有许多已分别在有关章节介绍过, 本章只着重通过几个简单的芳香性杂环化合物简明它们一些基本性质及应用。

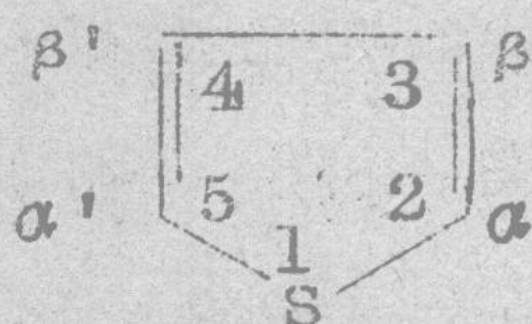
一、杂环化合物的命名

常见而又重要的杂环化合物、不少已被发现, 研究很久, 一般沿

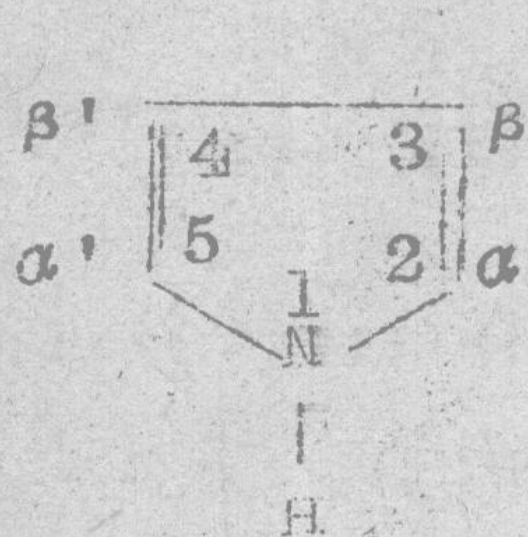
用俗名。我国根据这些俗名加以音译，即取接近于该名称外语读音的汉字并加上“口”旁作为其名称，例如furan, thiophene, Pyrrole, indole, Pyridine, quinoline的读音分别接近于夫南，塞分，比络，引朵，比定，奎林，它们就分别被译为呋喃，噻吩，吡咯，吡啶，喹啉。外文名称的字首部分则往往意译，如tetrahydrofuran, benzimidazole, isoquinoline, dioxane则分别译为四氢呋喃，苯并咪唑，异喹啉，二氧烷（也常用1,4二氧六圆这个名称）。杂环环系的位置可用阿拉伯数字编号或希腊字母表示，前者一般由杂原子、开始依次编号，后者则以与杂原子相邻之两碳作为 α 、 α' 位，其次为 β 、 β' 位。例如：



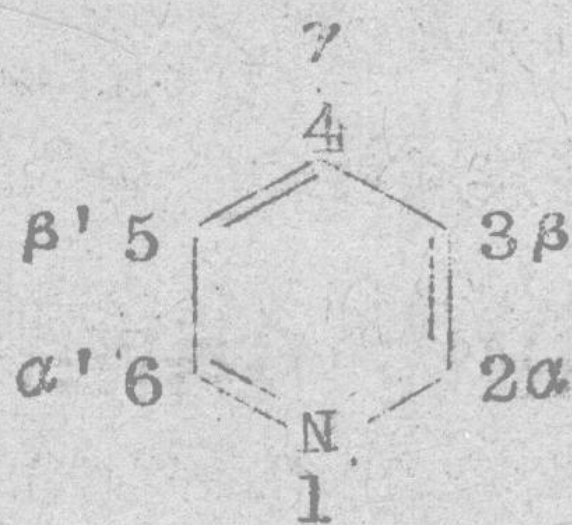
呋喃



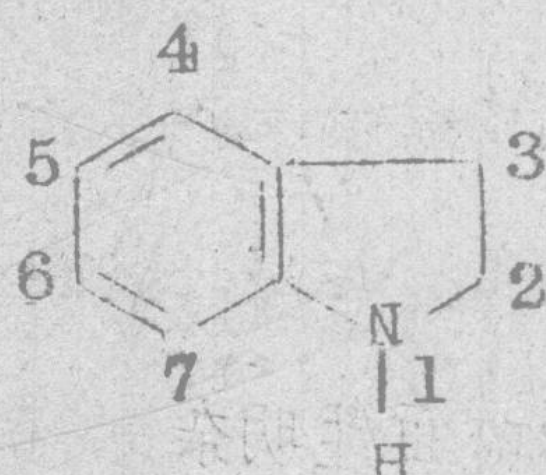
噻吩



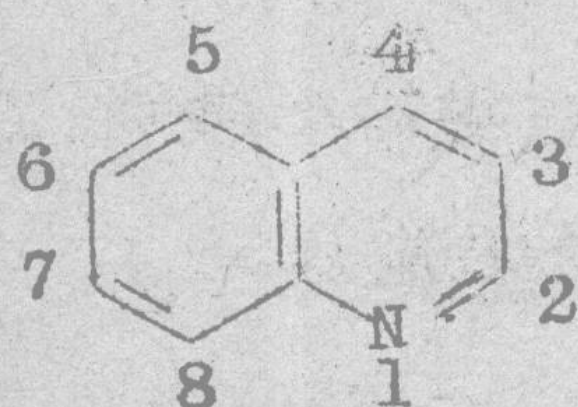
吡咯



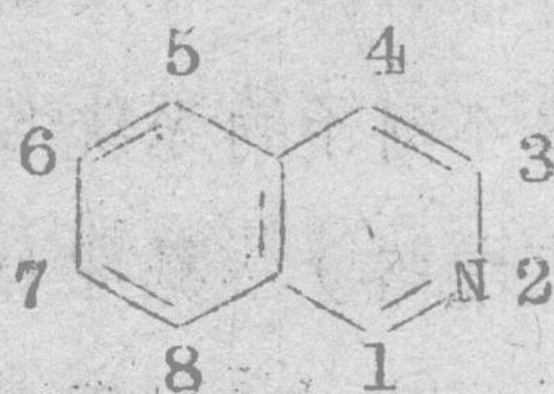
吡啶



吲哚

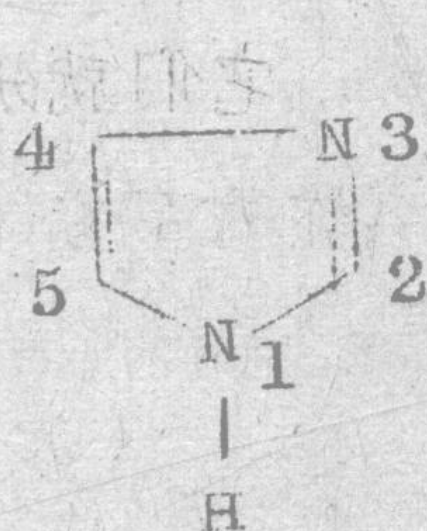


喹啉



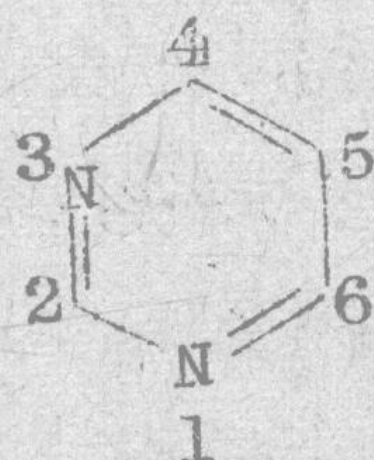
异喹啉

含多个杂原子的环系编号时, 应使号码具有最小数字, 含多种杂原子时作为1位的优先顺序为氧, 硫, 氮。例如:



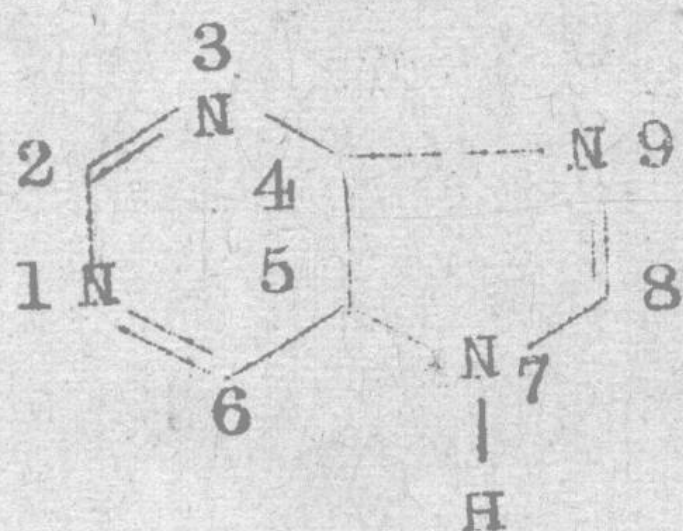
咪唑

(imidazole)



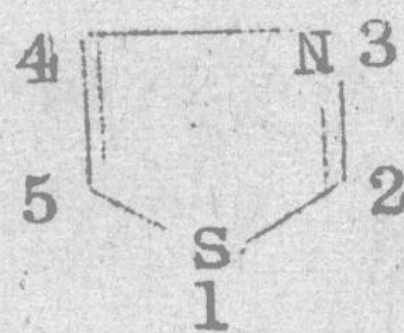
嘧啶

(Pyrimidine)



嘌呤

(Purine)

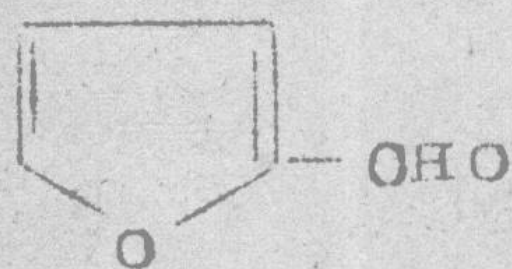


噻唑

(thiazole)

系统命名杂环化合物时, 以与之相应的碳环化合物为母体, 并在母体名称前面注明杂原子即可。常见杂环化合物的相应碳环化合物有环戊二烯、环己二烯、苯、茛、萘等, 为了使杂环化合物名称不致太长, 在命名它们时将母体“环戊二烯”和“环己二烯”分别称为“茂”和“茛”。上列各个例子的系统名称应分别为: 氧茂(呋喃), 硫茂(噻吩), 氮茂(吡咯), 氮茛(吲哚), 1-氮萘(喹啉), α -氮萘(异喹啉), 1, 3-二氮茂(咪唑), 间-二氮苯或1, 3-二氮苯(嘧啶), 1, 3-硫氮茂(噻唑); 嘌呤虽可称为1, 3, 4, 6-四氮茛, 但这个名很少使用。

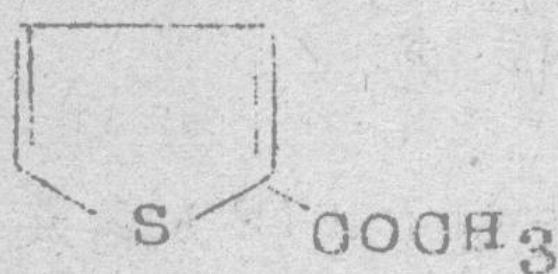
环上基团的名称与以前介绍过的一样, 取代位置亦应选取最小的号码。例如:



糠醛

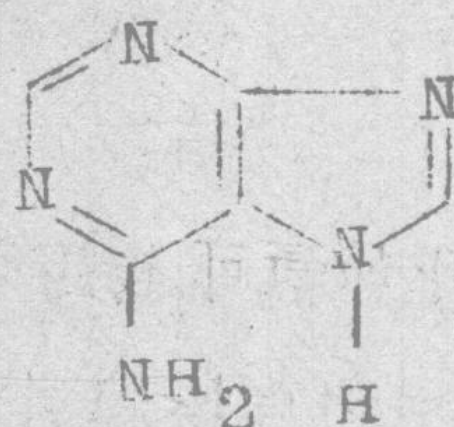
 α -呋喃甲醛

2-氧戊醛

 α -乙酰基噻吩

2-乙酰基硫茂

2-硫茂乙酮

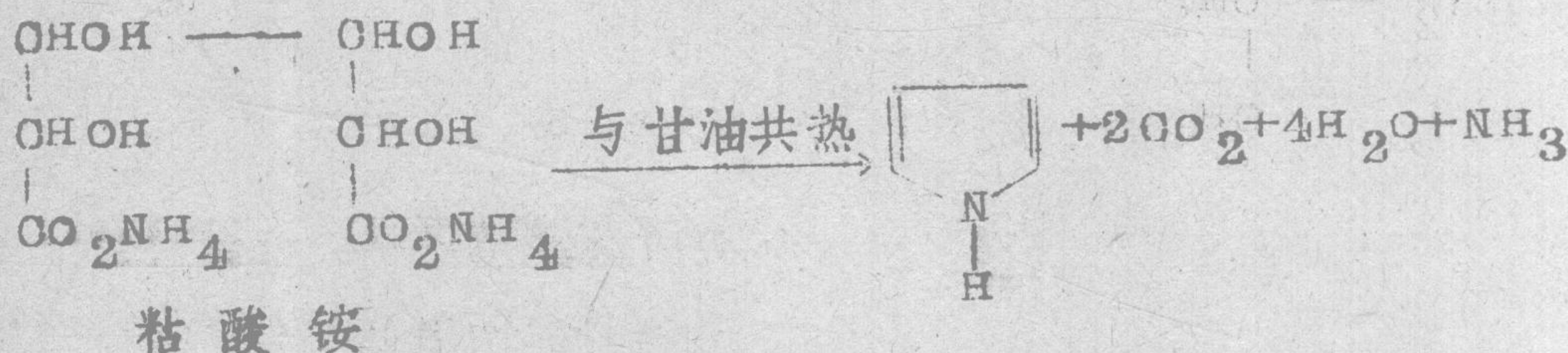


腺嘌呤

6-氨基嘌呤

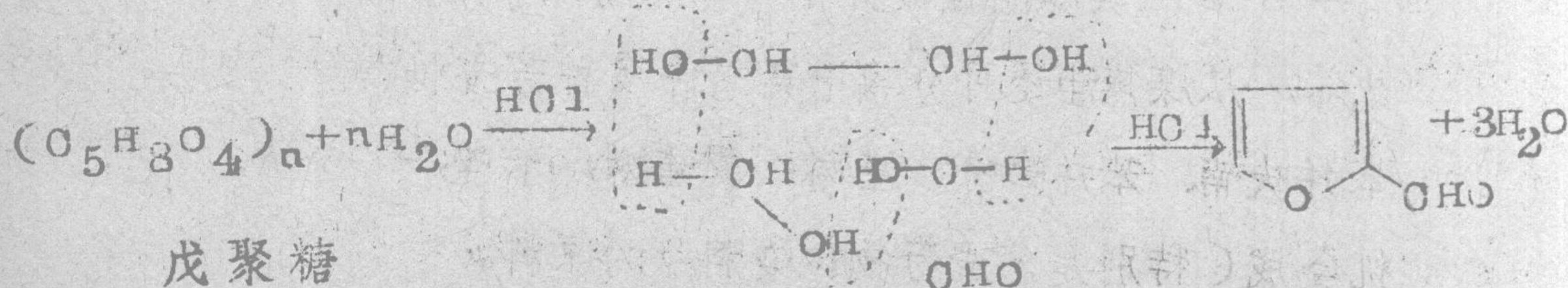
二、吡咯、呋喃、噻吩和吡啶

1、吡咯: 无色液体, $b.p. 130-131^\circ$, 存在于煤焦、油及骨焦油中, 可由骨焦油分馏获得, 也可以用乳糖或半乳糖的氧化产物粘酸的铵盐加热制得:

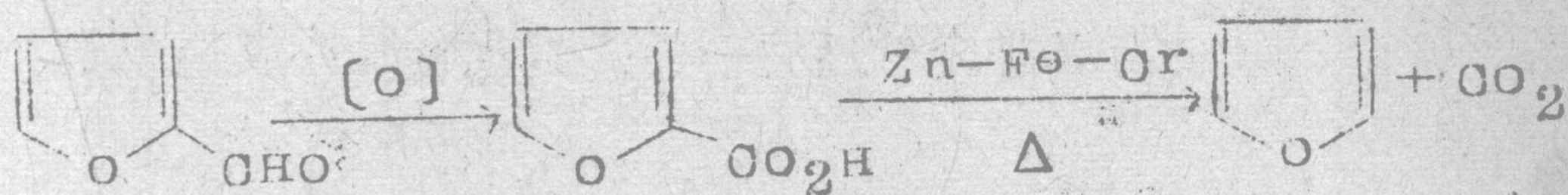


吡咯经催化加氢可得四氢吡咯(吡咯烷)。

2、呋喃: 无色液体, $b.p. 32^\circ$ 。许多农副产品如蔗渣、花生壳、大麦壳或高粱杆等含有大量戊聚糖, 在酸性条件下进行水解, 便先生成戊糖, 并进一步失水环化为糠醛:



糠醛经氧化和脱羧便得呋喃

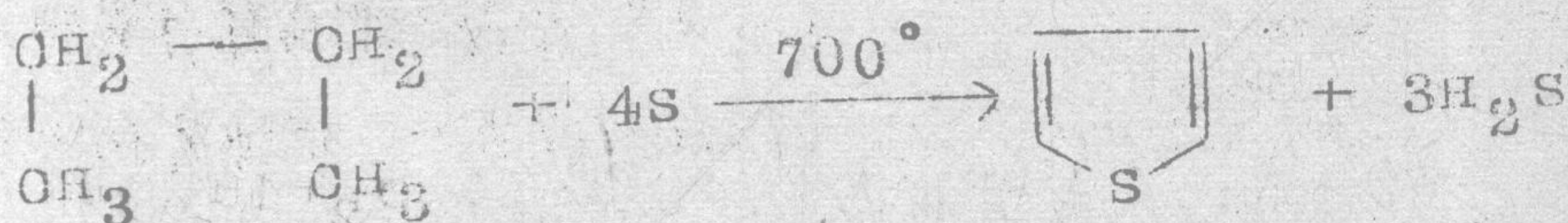


糠酸

呋喃经催化加氢可得四氢呋喃(THF)它是一个稳定的环醚, 为合成工作中常用的重要溶剂之一, 也可用为尼龙-6, 6的中间体。(见后)

糠醛是呋喃最重要的衍生物, 其化学性质与苯甲醛相似, 是石油精炼中的选择性溶剂及有机合成的原料。

3、噻吩: 无色液体, $\text{b.p. } 84^\circ$, 存在于煤焦油中, 因沸点与苯接近, 故从煤焦油分馏获得的粗苯中往往含少量噻吩(约0.5%)。工业上利用丁烷和硫在高温下发生气相脱氢环化的方法生产它。

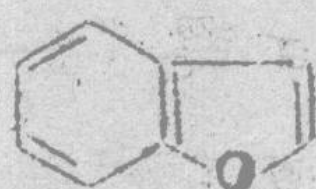


噻吩可作为有机合成、某些药物和高分子材料的原料。

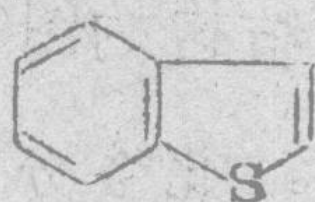
比较吡咯、呋喃和噻吩的沸点, 前者比后两者高相当多, 这与吡咯可通过氢键而缔合的性质有关, 其它性质将在下节讨论。

4、吡啶: 无色液体, $\text{b.p. } 115-116^\circ$ 。工业上从煤焦油和页岩油分离获得, 也可利用合成方法生产。吡啶既能与水混溶又能与有机溶剂混溶, 被广泛用作溶剂, 也是合成中常用的碱性催化剂 ($\text{pK}_\text{b} = 8.8$, 其碱性强度介于一般脂肪胺与芳香胺之间)

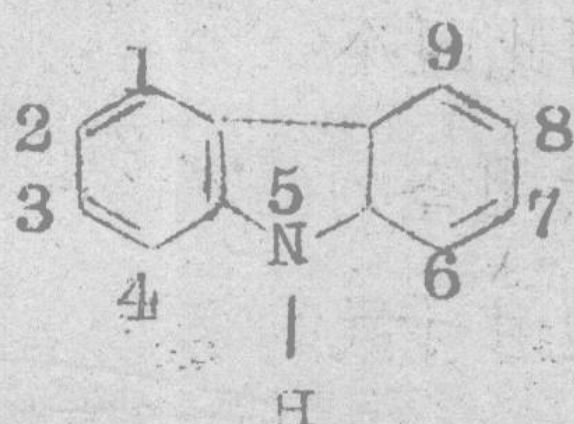
此外, 从煤焦油还可分离出其它许多种芳香性杂环化合物, 如喹啉、苯并呋喃、苯并噻吩, 喹啉, 异喹啉, 卟啉, 吡啶等, 其中不少是有机合成(特别是合成药物和染料)的原料。



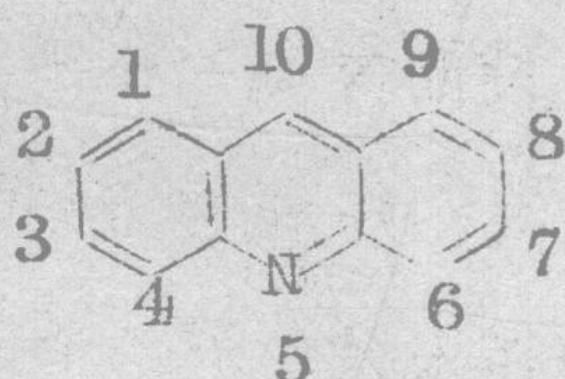
苯并呋喃
氧茛



苯并噻吩
硫茛



吲哚
氮茛



吡啶
(夹)氮茛

三、芳香性杂环化合物的结构和反应性能的关系

五节环的呋喃、噻吩和吡咯以及六节环的吡啶都具有与苯的大 π 键相似的电子结构,因而也带有一定程度的芳香性,同时又要注意到由于它们的整个分子结构与苯不同,当然也不可能具有与苯相等同的芳香性。

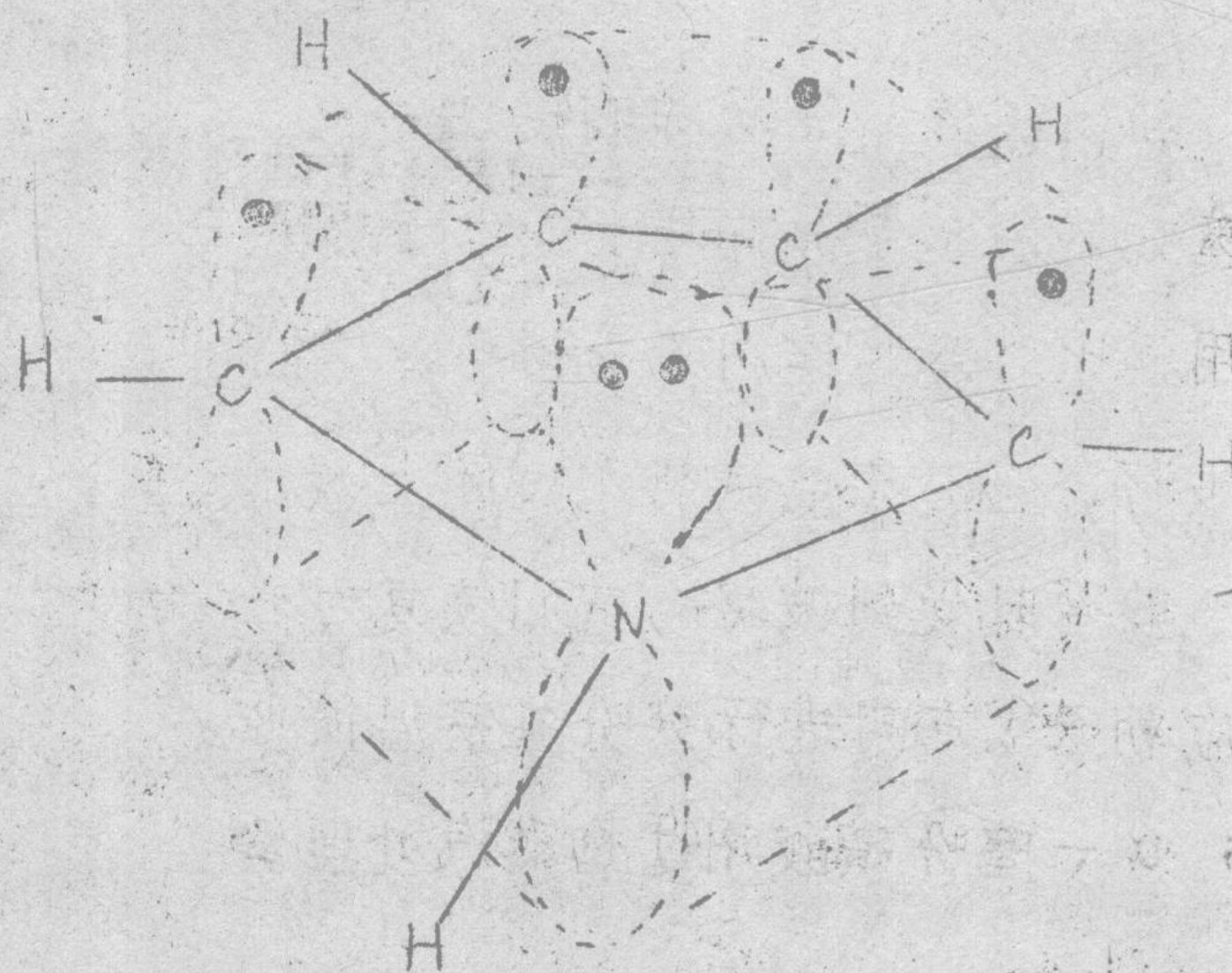
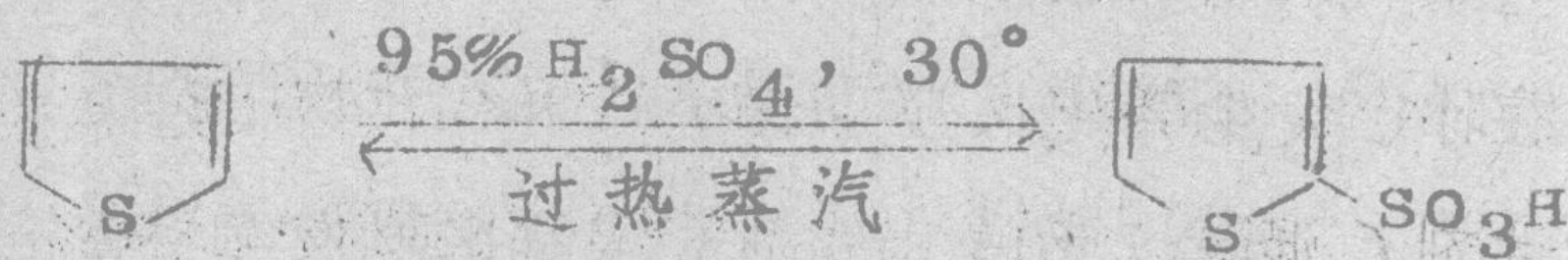


图 16·1 吡咯分子结构示意图

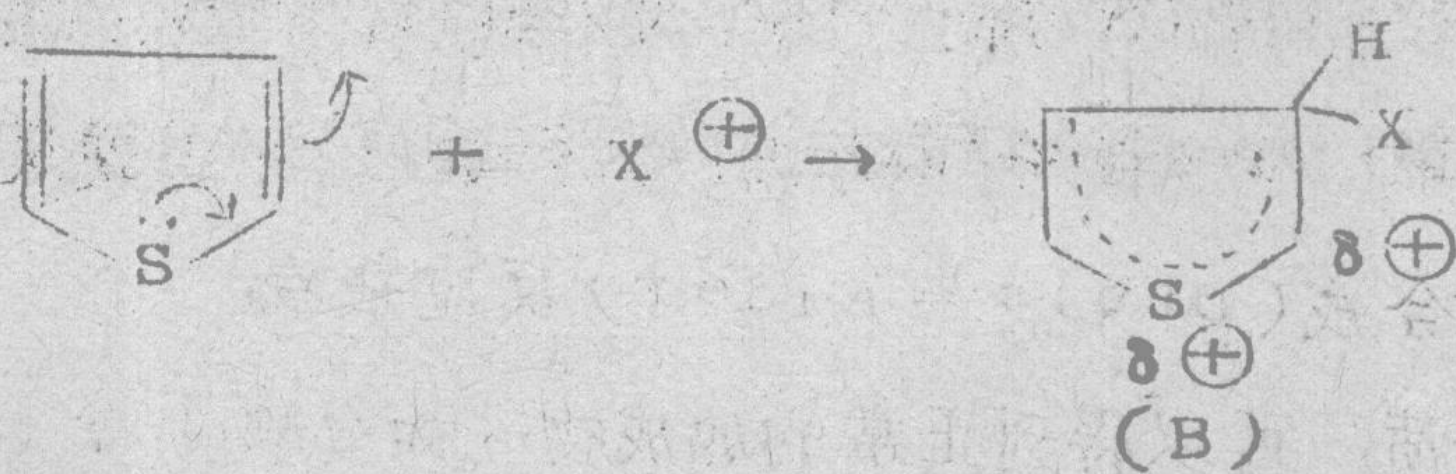
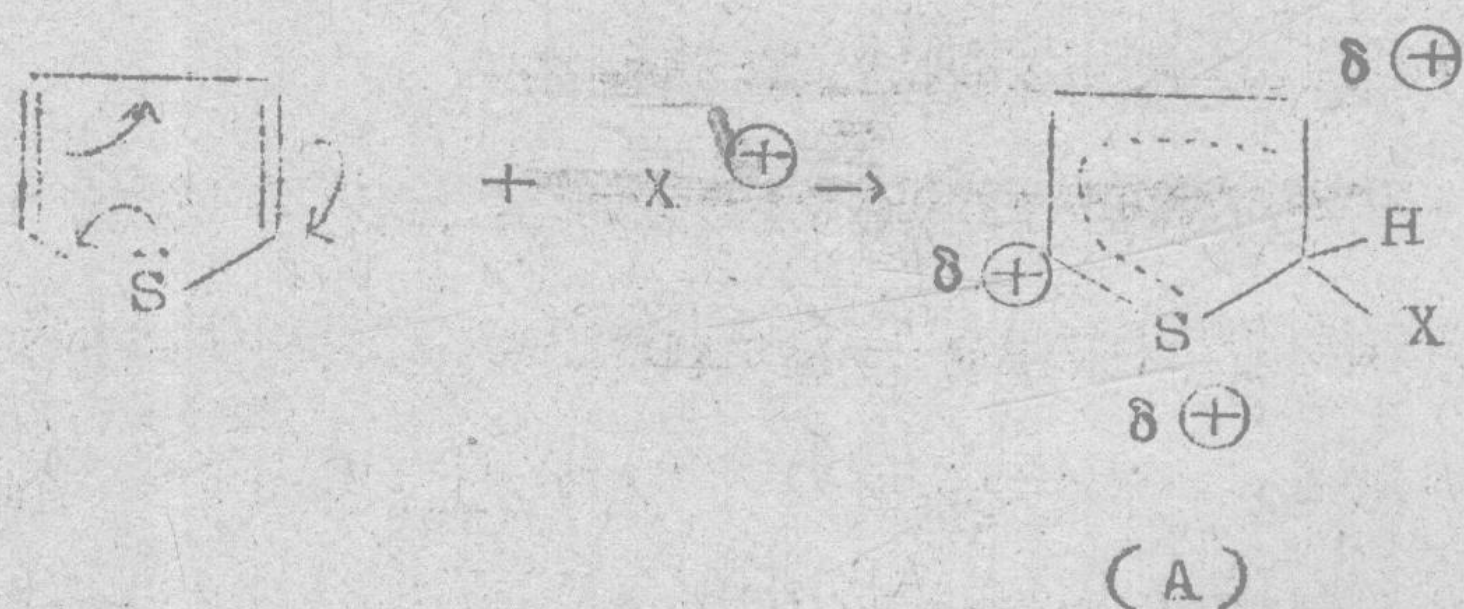
表示吡咯分子结构的图 16·1 中, 实线代表 σ 键, 虚线代表杂化 P 轨道形成大 π 键。吡咯分子中四个碳原子和氮原子都是 sp^2 杂化, 各自还有一个未杂化的 P 轨道, 其差异在于碳的 P 轨道各有一个 P 电子, 而氮的 P 轨道却由一对 P 电子占据。四个碳与氮彼此依次以 sp^2 杂化轨道形成 σ 键而构成一个平面五边形, 因此四个碳和氮的 P 轨道就都处于平行位置, 并相互作用形成一个环状闭合的共轭体系(大 π 键), 虽然这个体系只由五个 P 轨道构成, 但由于氮的 P 轨道提供两个 P 电子, 这个环状闭合的共轭体系仍含有 6 个 P 电子, 这就和苯的由 6 个 P 电子组成的环状闭合共轭体系(或称芳香性“六隅体”)有相同之处。呋喃和噻吩的大 π 键与吡咯相似, 只不过提供 P 电子对的杂原子分别是氧和硫(硫为第三周期的元素, 原子结构最外层已有 d 轨道可参与杂化, 情况比较复杂, 但所形成的大 π 键仍具有环状、闭合以及含六个 P 电子等基本特征。)相类似的结构说明这三个化合物的共性, 它们具有一定程度的芳香性, 反应性能与脂肪族烯烃有明显的差别, 往往发生取代而较难发生加成反应。但总的来说, 它们都比苯活泼很多, 程度又有所不同, 其中以噻吩与苯最为接近, 吡咯次之, 而呋喃在某些反应中却表现出共轭双烯的特性。

吡咯、呋喃、噻吩的杂原子都向环上碳原子提供 P 电子, 因此亲电试剂对它们的作用要比对苯的作用容易得多。它们都比苯容易被氧化剂作用而使环系破坏。一般亲电试剂进攻环上碳原子时, 闭合环状共轭体系(六隅体)就暂时受到破坏, 它们恢复为较稳定“六隅体”结构的倾向导致反应朝取代方向进行, 噻吩在室温便可被浓硫酸磺化而生成 α -噻吩磺酸; α -噻吩磺酸用过热蒸汽处理发生逆反应而脱去磺酸基:

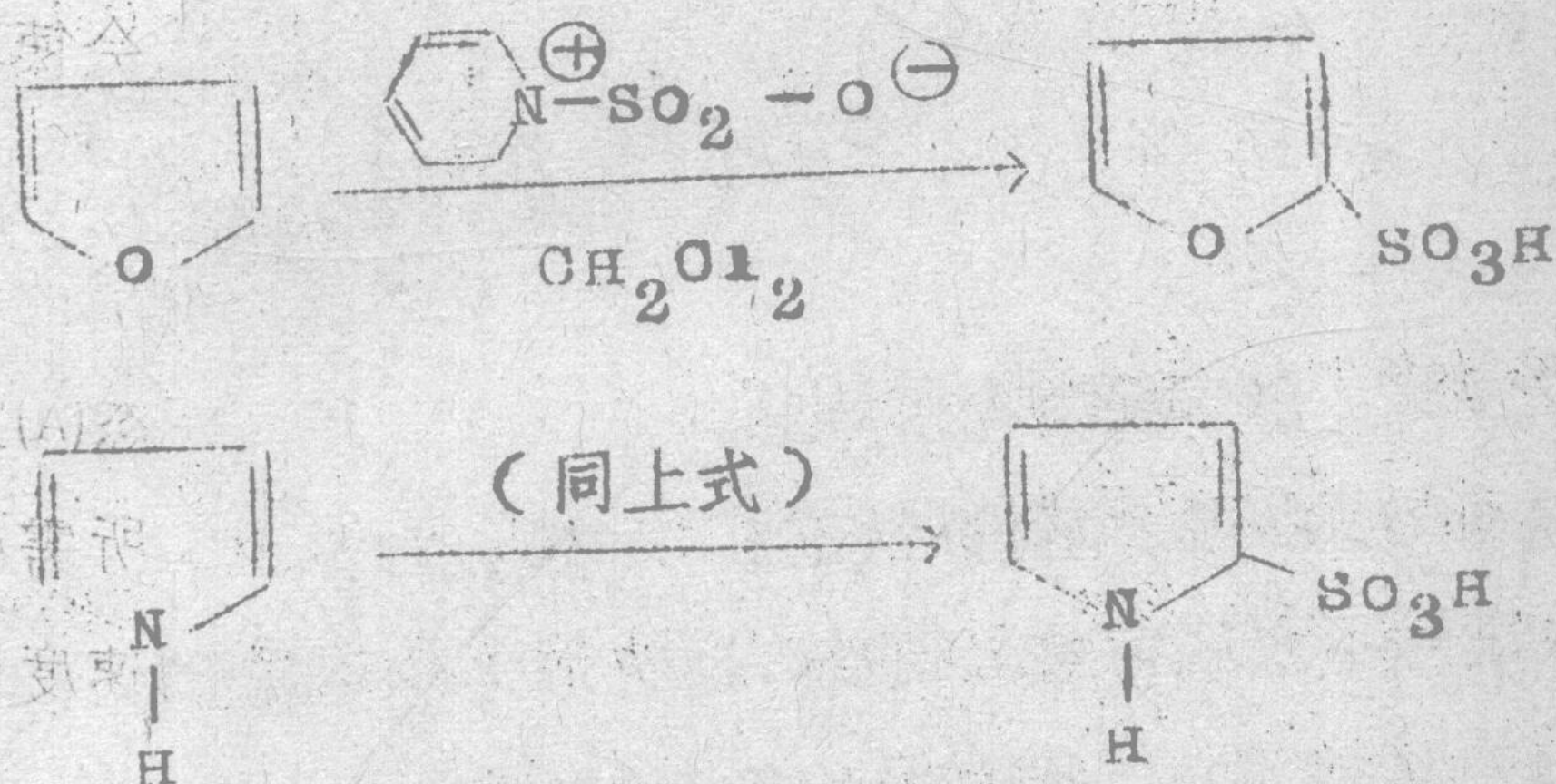


噻吩的碳上酰基化 (Friedel - Crafts) 反应也无需使用强烈催化剂三氯化铝 只要温和的氯化锌、氯化锡或磷酸已足以使反应顺利进行。

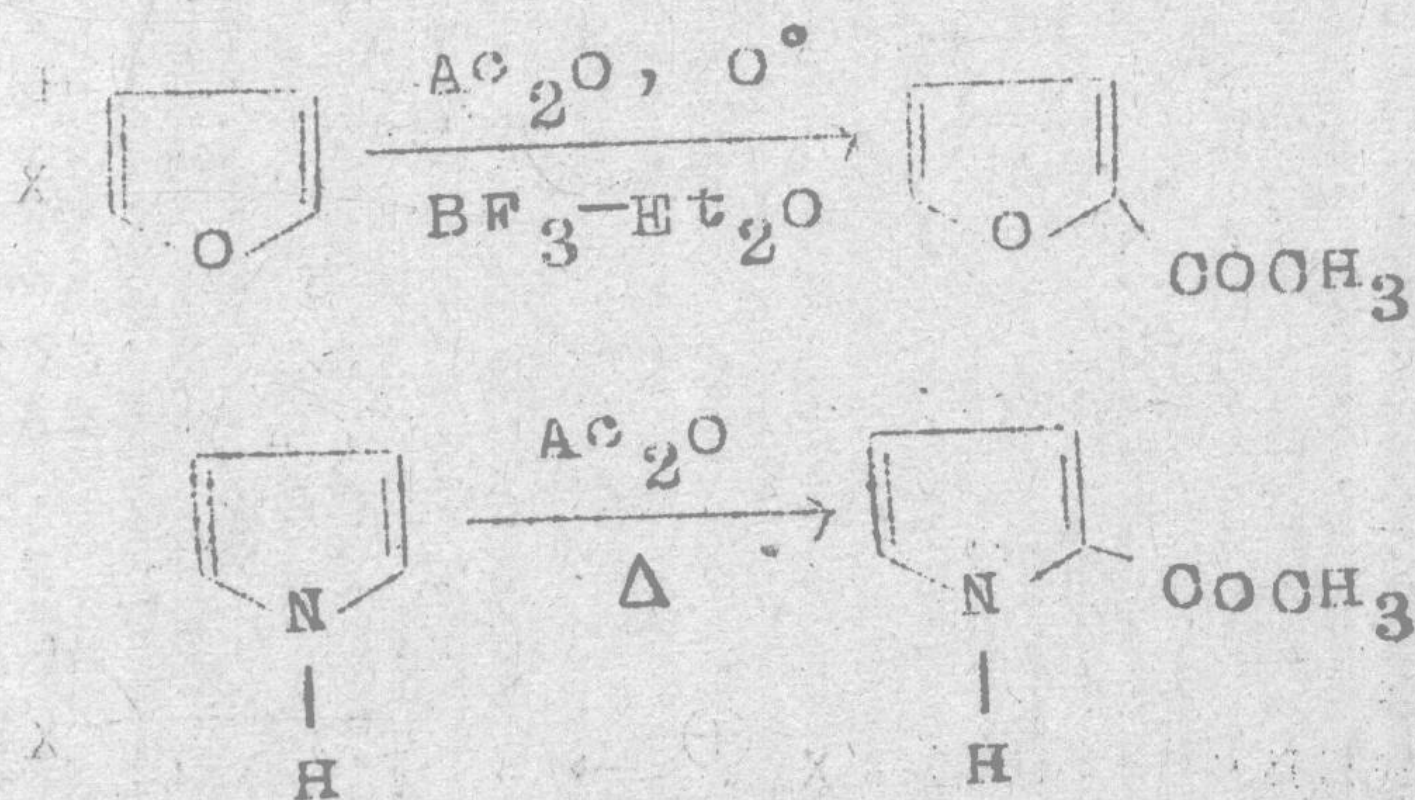
在发生亲电取代反应时, 吡咯、呋喃和噻吩都在 α 位置引进取代基, 如果环上两个 α 位都已有基团占据, 取代反应也可在 β 位置发生。杂原子提供一对 P 电子参与六隅体结构, 总的来说会使环上碳原子电子云密度增大, 但显然两个 α 位置的电子云密度要比 β 位置稍大, 亲电试剂首先进攻 α 位。另一方面, 从形成过渡态所需的能量 (反应活化能) 来看, 亲电试剂 X^+ 进攻 α 位置生成的过渡态 (A) 比进攻 β 位置生成的过渡态 (B) 的电荷分散范围要大些, 即形成 A 所需活化能比 B 小, (参看中册 P 12·22) 也就是说, α 取代反应的速度比 β 取代反应的速度要快, 从而生成较多的 α 取代物。



一般亲电取代反应常在酸性条件下进行, 活泼性较大的呋喃和吡咯在强酸存在时会发生其它反应而得不到取代产物, 例如它们分别和常用的硝化试剂(混酸)或磺化试剂(浓硫酸或发烟硫酸)作用, 都得不到正常的取代产物而生成复杂的焦油状聚合物, 这是因为在强酸的作用下, 电负性较大的氧原子和氮原子都有可能与质子酸形成盐类, 破坏了芳香六隅体, 于是显出双烯特性而发生聚合反应。为了获得取代产物必需采用温和的条件或试剂, 例如用无水-N-磺酸吡啶为试剂可制得 α 磺酸, 而且产率很高:

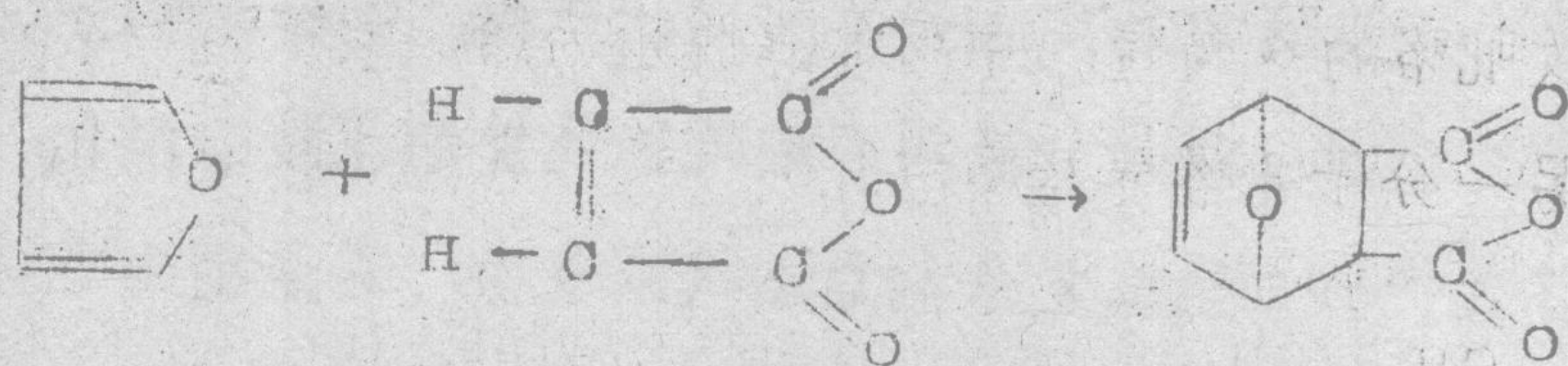


酰基化反应也可在温和条件下进行:

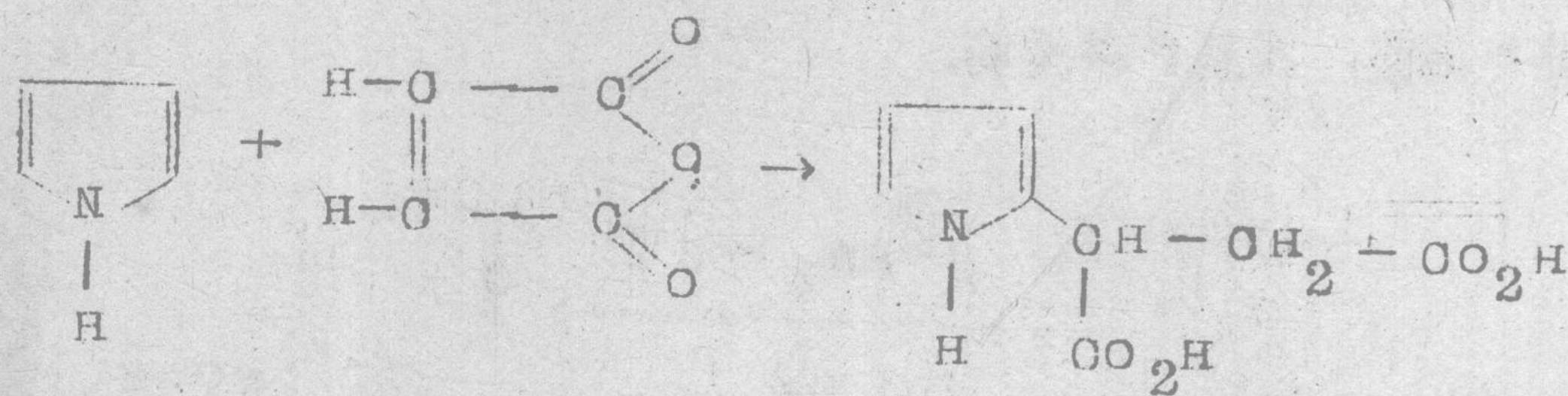


从发生双烯合成(Diels-Alder)反应来看, 呋喃有相当明显的共轭双烯性质, 可以得到正常的加成物, 如与顺丁烯二酸酐的作

用:

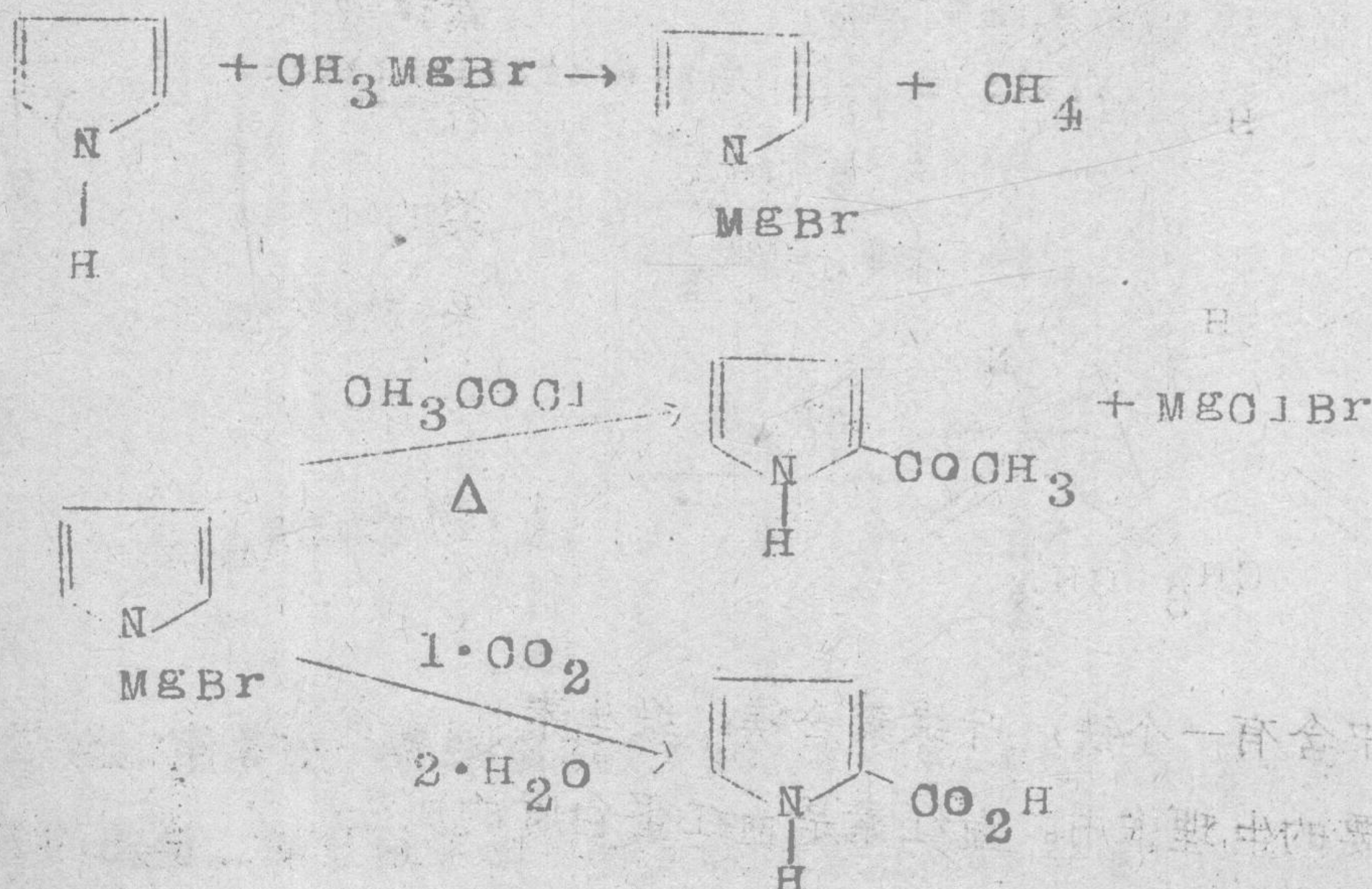


吡咯不与顺丁烯二酸酐发生类似反应, 在酸酐过量的情况下, 吡咯可加成在顺丁烯二酸酐的双键上 (Michael 反应)

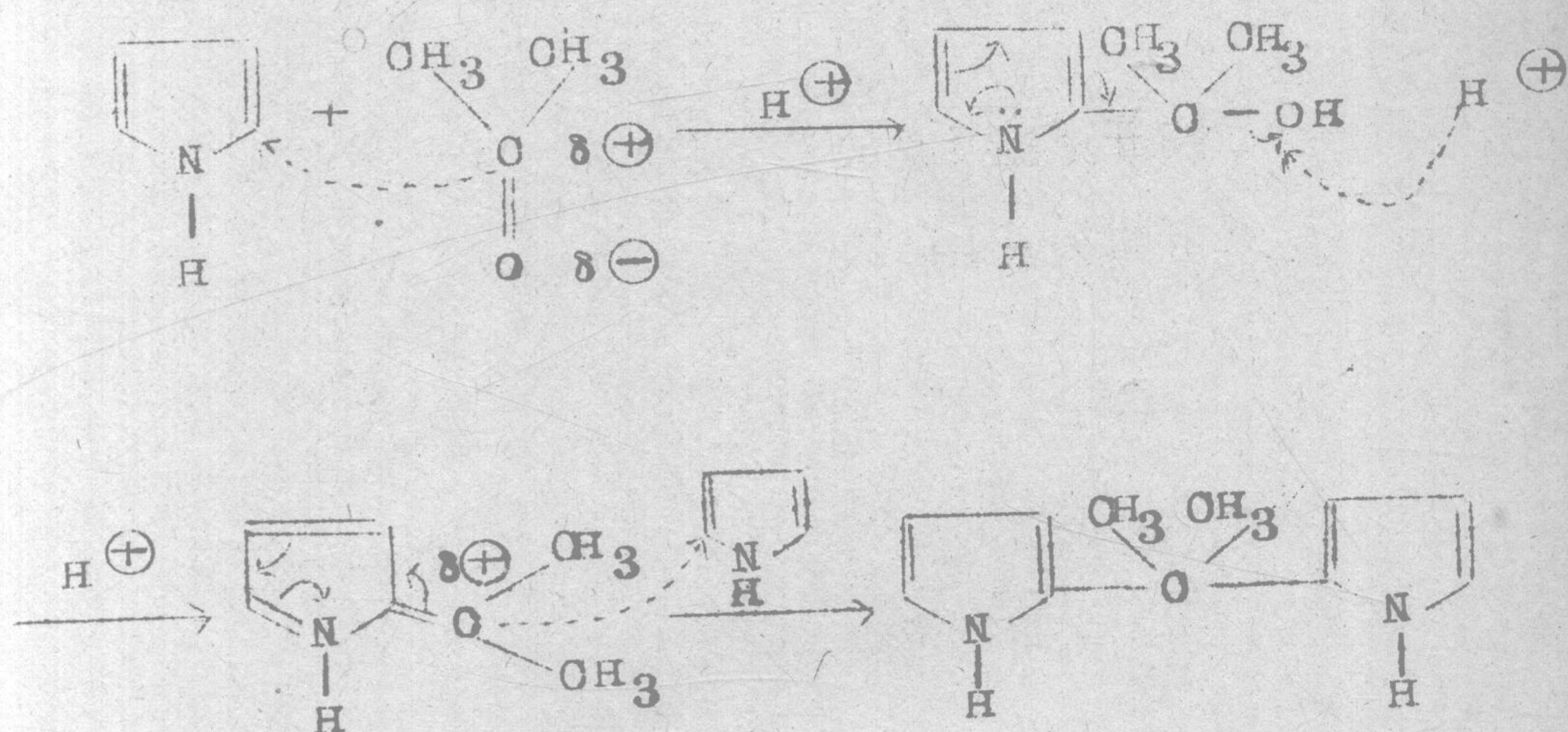


噻吩不与顺丁烯二酸酐发生反应。

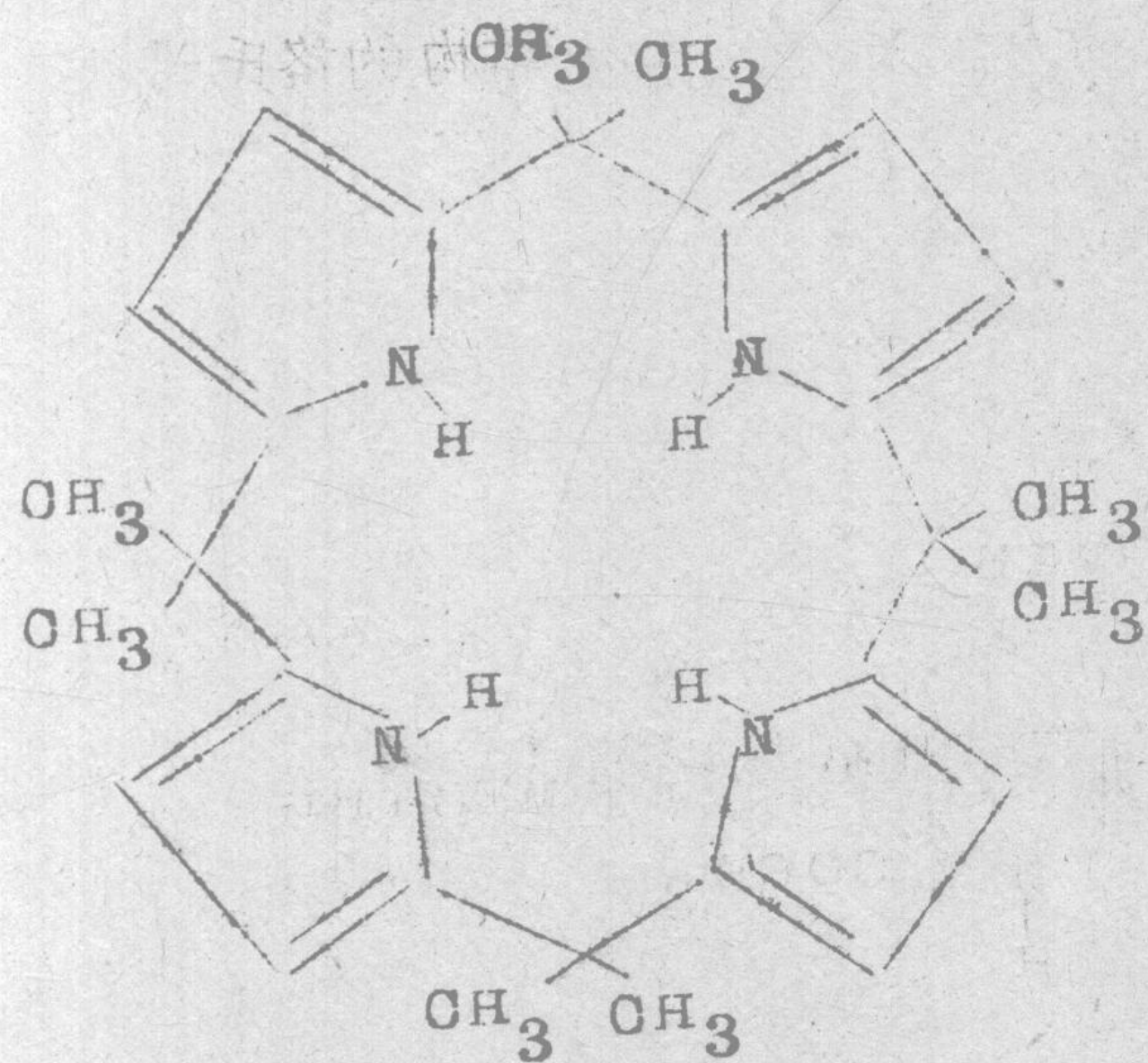
吡咯的亚胺基带有很弱酸性, ($\text{PK}_a \sim 15$), 某些性能与酚类相似。吡咯能形成钾盐及钠盐, 也能形成具有盐类结构的格氏试剂, 岂作为格氏试剂应用时反应一般发生在2位:



在弱酸性条件下,吡咯和羰基化合物发生缩合反应,先是羰基的碳作为亲电试剂进攻吡咯的 α 位置,中间体醇脱水为烯,它又作为一个新的亲电试剂与另一分子吡咯发生反应:



进一步发生相同反应可生成一个含有四个吡咯单元的环状四聚体:



自然界一些具有极为重要生理作用的化合物,如血红素、叶绿素和维生素 B_{12} 等具有与这个四聚体相似类的环系,含这种环系的化合物称为卟啉族化合物。卟啉族化合物的母体是卟啉(Porphin)。血

红素分子中含有一个铁,叶绿素含镁,维生素 B_{12} 含钴,这些金属起着很重要的生理作用。血红素是血红蛋白的成分,血红蛋白是